

На правах рукописи

ЛУНЁВ ИВАН ВЛАДИМИРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИПОЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
ВОДОРОДОСВЯЗАННЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ВРЕМЕННОЙ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность 01.04.03 – радиофизика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань – 2007

Работа выполнена на кафедре радиоэлектроники Казанского государственного университета.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент **Ю.А. Гусев;**

Научный консультант: кандидат физико-математических наук,
с.н.с. **В.И. Архипов;**

**Официальные
оппоненты:** доктор физико-математических наук,
профессор **Н.К. Гайсин;**
доктор физико-математических наук,
профессор **Г.Ф. Новиков;**

Ведущая организация: **Казанский физико-технический институт
им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН**

Защита диссертации состоится 12 ноября 2007 г. в 14³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.081.18 при Казанском государственном университете по адресу: 420008, Казань, ул. Кремлевская 18, физический корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного университета.

Автореферат разослан «11» октября 2007 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета Д 212.081.18,

Казанский государственный университет

доктор физико-математических наук,
профессор

А.В. Карпов

Актуальность исследования.

Изучение взаимодействия электромагнитного поля с веществом, является одной из актуальных проблем современной радиофизики. Радиофизические методы исследования, к которым относятся рефрактометрия, кондуктометрия, диэлектрическая спектроскопия, широко применяются для измерения электромагнитных характеристик материальных сред.

Область диэлектрической релаксации наиболее интересна для получения информации о фундаментальных свойствах жидкостей, о структуре тепловом движении частиц жидкости, о структурных изменениях водородосвязанных систем, например растворов полярных жидкостей, при изменении температуры и состава. По измеренным значениям комплексной диэлектрической проницаемости можно вычислить статическую ϵ_∞ , проницаемость на предельно высокой частоте для данного процесса ϵ_∞ и время диэлектрической релаксации τ , которые связаны со структурным дипольным фактором Кирквуда.

В качестве объекта исследования нами выбраны изопропиловый спирт и его водные растворы. Этот выбор обусловлен следующими причинами. Во-первых, чистые жидкости могут быть использованы для тестирования создаваемых измерительных средств, поскольку диэлектрические характеристики их представлены во многих литературных источниках [1]. Систематического исследования этих веществ в высокочастотной области при изменении температуры в широком диапазоне не проводилось. В работах [2-7] были измерены диэлектрические параметры водных растворов некоторых первичных спиртов (пропиловый, этиловый, метиловый). Предполагалось, что процесс диэлектрической релаксации имеет активационный характер, хотя измерения проводились лишь при комнатной температуре. Поэтому выводы работ [2-7] вызывают сомнение.

Структурная и динамическая организация водородосвязанных систем и выраженные особенности их диэлектрических свойств, обуславливают целесообразность использования для изучения их молекулярной подвижности методов диэлектрической спектроскопии. Для получения достаточно полного диэлектрического спектра традиционными частотными методами требуется ряд установок, при этом процесс измерения требует значительных затрат времени. Относительную недоступность для частотных методов представляют некоторые диапазоны частот, от сотен мегагерц до единиц гигагерц. Это приводит к разрывам в экспериментальных спектрах и затрудняет их интерпретацию.

Некоторые из перечисленных ограничений снимаются при использовании методов временной диэлектрической спектроскопии (ВДС), успешно развивающейся в последнее время. Метод ВДС позволяет получать непрерывный диэлектрический спектр исследуемого объекта. Существенным преимуществом метода ВДС является возможность получения релаксационных характеристик непосредственно во временной области. К сожалению, метод ВДС обладает недостаточно широким частотным диапазоном 10^6 - 10^{10} Гц, что приводит к трудностям в определении диэлектрических параметров вещества при измерениях в области температур, ниже 0°C .

Цель работы. Экспериментальное и теоретическое исследование концентрационной зависимости диэлектрической релаксации водного раствора изопропилового спирта в диапазоне концентраций от 0,1 до 0,95 мольных долей воды в растворе, в диапазоне температур от -30°C до 20°C методом ВДС. Сформулированная цель потребовала решения следующих задач.

Задачи исследования.

Экспериментальное исследование диэлектрической релаксации водных растворов изопропилового спирта методом ВДС, в диапазоне температур от -30°C , до $+20^{\circ}\text{C}$.

Определение структурных характеристик водных растворов изопропилового спирта на основе измеренных во временной области функций диэлектрического отклика.

Расширение рабочего частотного диапазона ВДС спектрометра путем применения высокоимпедансного активного пробника.

Разработка программного обеспечения для ВДС спектрометра с возможностью предварительной обработки экспериментальных данных и получения информации о динамических свойствах диэлектриков непосредственно во временной области.

Методы исследования. При решении поставленных задач использовался метод сосредоточенной ёмкости ВДС [8]. При обработке результатов применялись основные положения математической статистики, численные методы аппроксимации и решения систем алгебраических уравнений [9].

На защиту выносятся следующие положения:

Показано что низкомолекулярные водородосвязанные системы, такие как изопропиловый спирт-вода, являются стеклообразующими жидкостями.

Дипольная поляризация водородосвязанных растворов имеет кооперативный характер.

Метод временной диэлектрической спектроскопии позволяет исследовать временную и пространственную структуру водородосвязанных растворов.

Достоверность результатов обеспечивается:

Выполнением калибровочных измерений диэлектрической проницаемости эталонных жидкостей с известными свойствами и совпадением полученных результатов с литературными данными [1] с погрешностью 3%-5%;

Согласием с современными представлениями о молекулярном движении в водородосвязанных растворах.

Научная новизна. В результате анализа экспериментальных данных сделан вывод, что водные растворы спиртов, даже низкоатомных, являются стеклообразующими жидкостями, и зависимость времени диэлектрической релаксации от температуры не подчиняется закону Аррениуса, а описываются соотношением Фогеля-Фалчера-Таммана.

Благодаря спроектированному активному пробнику нижняя граница частотного диапазона временного диэлектрического спектрометра доведена до 10^{-1} Гц.

Разработана методика обработки экспериментальных данных, позволяющая получать информацию о динамических свойствах диэлектриков во временной области.

Научная ценность. Полученные в диссертационной работе результаты способствуют расширению области применения радиофизических методов в исследовании фундаментальных свойств материалов.

Получены экспериментальные данные по зависимости диэлектрической проницаемости водных растворов изопропилового спирта от температуры и концентрации раствора, способствующие развитию представлений о структуре полярных жидкостей.

Практическая значимость. Показано что информация о молекулярном движении может быть получена из функции диэлектрического отклика изучаемой системы. Разработанная методика диэлектрических измерений во временной области и созданное программное обеспечение для метода сосредоточенной емкости может быть рекомендована для применения в практике физико-химических исследований.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждались на следующих конференциях:

6th Liquid Matter Conference of the European Physical Society, Utrecht, the Netherlands, 2005;

4th Conference of the International Dielectric Society & 9th International Conference on Dielectric & Related Phenomena IDS & DRP 2006, Poznan, Poland.

Молодежная научно-практическая конференция, посвященная 10-летию филиала КГУ в г. Зеленодольске, 2006;

XIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2007;

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения и пяти глав, работа изложена на 132 страницах, содержит 27 рисунков и 2 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 90 наименований.

Личный вклад автора. Представленные в диссертации материалы получены лично автором или при его непосредственном участии. В экспериментальной части измерения и обработка полученных данных проделаны непосредственно автором.

Содержание работы

Во введении отмечается актуальность темы, определены основные задачи и цель диссертационной работы.

Первая глава имеет обзорный характер, в ней приведены положения классической теории поляризации диэлектриков. Показано, что исследование ориентационной поляризации даёт важную информацию о микроскопической структуре и тепловом движении полярных жидкостей.

Измерения комплексной диэлектрической проницаемости в широком диапазоне частот и температур показали, что диэлектрические спектры различных конденсированных сред в большинстве случаев не соответствуют формулам Дебая, а временная зависимость релаксации не является чисто экспоненциальной. При том спектр диэлектрических потерь может отличаться от дебаевского как в сторону сужения, так и в сторону уширения.

Проведен анализ литературы, касающийся современных представлений о молекулярном движении в водородосвязанных растворах. По его результатам можно сделать следующее заключение. Большинство водородосвязанных смесей имеют основную дисперсию с асимметричной кривой, которая может быть аппроксимирована функциями Коула-Дэвидсона или Кольрауша-Вильямса-Ваттса (КВВ). Температурная зависимость релаксационных процессов может быть аппроксимирована уравнением Фогеля-Фалчера-Таммана. Эти процессы связаны с явлением стеклования, а распределение времени релаксации связано с разнородностью размеров областей (кластеров) вовлеченных в процесс.

Структурная и динамическая организация водородосвязанных систем и их выраженные диэлектрические свойства, обуславливают целесообразность использования для изучения их молекулярной подвижности методов диэлектрической спектроскопии. Для получения достаточно полного диэлектрического спектра традиционными частотными методами требуется ряд установок, при этом процесс измерения занимает значительное время. Относительную недоступность для частотных методов представляют некоторые диапазоны частот, от сотен мегагерц до единиц гигагерц. Это приводит к разрывам в экспериментальных спектрах и затрудняет их интерпретацию.

Некоторые из перечисленных ограничений устраняются при использовании методов временной диэлектрической спектроскопии, успешно развивающейся в последнее время. Метод ВДС позволяет получать непрерывный диэлектрический спектр исследуемого объекта. Существенным преимуществом метода ВДС является возможность получения релаксационных характеристик непосредственно во временной области.

Вторая глава посвящена практическому применению методов временной диэлектрической спектроскопии. Рассмотрены метод многократных отражений и метод сосредоточенной ёмкости.

Метод временной диэлектрической спектроскопии (ВДС) базируется на рефлектометрии, суть которой заключается в том, что характер неоднородности в длинной линии определяется по изменению формы тестирующего импульса после его отражения от этой неоднородности.

Измерительная ячейка с образцом расположена на конце длинной (коаксиальной) линии, на которую с генератора подается скачок напряжения. Достигнув ячейки, сигнал частично отражается от неё, и распространяется в обратном направлении с некоторой задержкой, пропорциональной длине коаксиального тракта (от смесителя до ячейки) поступает в смеситель.

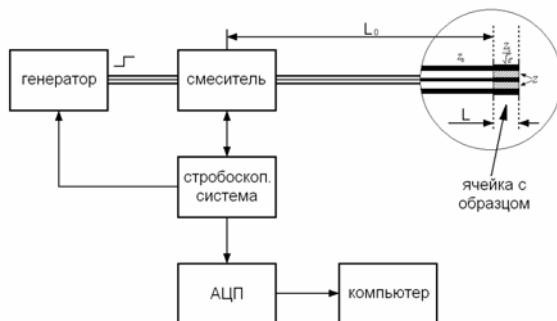


Рис.1. Блок-схема метода ВДС [10].

Суперпозиция падающего и отраженного сигнала, поступивших в смеситель, регистрируется стробоскопической системой, после чего оцифровывается и передается в компьютер.

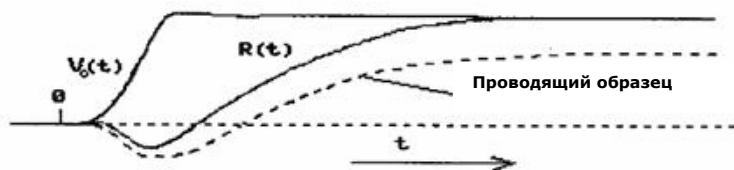


Рис. 2. Характерная форма сигналов, регистрируемого в экспериментах ВДС. $V_0(t)$ – импульс отраженный от открытого конца линии; $R(t)$ – импульс отраженный от ячейки с образцом.

Напряжение на измерительной ячейке есть $V(t) = R(t) + V_0(t)$, где $V_0(t)$ и $R(t)$ – падающий и отраженный сигналы соответственно (рис. 2). Тогда ток текущий через ячейку

$$I(t) = \frac{V_0(t) - R(t)}{Z_0}, \quad (1)$$

где Z_0 – характеристическое сопротивление передающей линии. Активное сопротивление ячейки с образцом по постоянному току есть

$$r = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{V(t)}{I(t)} = Z_0 \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{V_0(t) + R(t)}{V_0(t) - R(t)} \quad (2)$$

и ток проводимости

$$I_R(t) = \frac{V(t)}{r} = \frac{V_0(t) + R(t)}{Z_0} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{V_0(t) - R(t)}{V_0(t) + R(t)}. \quad (3)$$

Таким образом, полный ток через ячейку с образцом

$$I_Q(t) = \frac{1}{Z_0} \left[(V_0(t) - R(t)) - (V_0(t) + R(t)) \times \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{V_0(t) - R(t)}{V_0(t) + R(t)} \right]. \quad (4)$$

Заряд $Q(t)$ конденсатора, заполненного образцом, связан с диэлектрической функцией отклика $\varphi(t)$ и приложенным к конденсатору напряжением $V(t)$ соотношением

$$Q(t) = C_0 \cdot \left(\varepsilon_\infty V(t) + \int_0^t \varphi(t-t') \cdot V(t') dt' \right), \quad (5)$$

где C_0 - емкость пустой ячейки. Поскольку $Q(t) = \int_0^t I(t') dt'$, и комплексная

диэлектрическая проницаемость есть

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \varphi(t) \cdot \exp(-i\omega t) dt, \quad (6)$$

имеем:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z_0} \cdot \frac{L(V_0(t) - R(t))}{L(V_0(t) + R(t))}, \quad (7)$$

где L - оператор преобразования Лапласа.

В методе многократных отражений исследуемым образцом заполняют отрезок (длиной l) коаксиальной линии. Сигнал претерпевает многократные отражения на границах образца.

Связь между элементом матрицы рассеяния $S_{11}(\omega)$ и $\varepsilon^*(\omega)$ образца задается уравнением:

$$S_{11}(\omega) = \rho(\omega) \frac{1 - e^{-2ikl}}{1 - \rho^2(\omega) \cdot e^{-2ikl}}, \quad (8)$$

это уравнение не имеет решения в явном виде. Вычислить $\varepsilon^*(\omega)$ при помощи этого уравнения можно лишь методом итераций [9]. Однако в ряде случаев нахождение точного решения затруднено - чаще всего, по причинам экспериментального характера, например из-за низкого отношения сигнал/шум при исследовании образца с высокой проводимостью.

Метод шунтирующей сосредоточенной емкости прост в реализации, перекрывает широкий диапазон частот и позволяет измерять $\varepsilon^*(\omega)$ с достаточной точностью. Для упрощения эксперимента и последующих вычислений считают, что размеры ячейки малы по сравнению с длиной волны испытательного сигнала. Тогда можно ячейку считать сосредоточенной емкостью. В отличие от всех остальных методов ВСД, в данном случае образец помещается не между центральным и внешним проводниками линии, а на торце центрального проводника. К преимуществам метода сосредоточенной емкости следует отнести упрощение эксперимента (нет необходимости регистрировать отражение от короткозамкнутой ячейки с образцом) и некоторое уменьшение объема вычислений по сравнению с

методом многократных отражений. Основным условием, накладываемым на метод, является условие сосредоточенности емкости: $d < c/(\varepsilon^*(\omega_0)\nu_d)$, где d - наибольший линейный размер измерительной ячейки, $\nu_d = \omega_d/2\pi$ - верхняя граница интересующего нас частотного диапазона, $\varepsilon(\omega)$ - комплексная диэлектрическая проницаемость исследуемого образца, c - скорость света в вакууме. Метод сосредоточенной емкости позволяет измерять параметры диэлектриков в диапазоне 10^6 - 10^{10} Гц. Этот диапазон можно перекрыть двумя-тремя измерениями, варьируя емкость измерительной ячейки. Из прочих преимуществ можно отметить малое количество вещества, требуемое для измерений, возможность интерпретации результатов непосредственно во временной области.

Третья глава посвящена методике обработки результатов измерений в методе временной диэлектрической спектроскопии.

Данные, получаемые при исследованиях вещества временным методом, из-за не идеальности экспериментальной установки могут содержать ошибки, без учета которых проведение дальнейших вычислений практически не имеет смысла. Однако некоторые из ошибок могут быть исправлены численными методами. В связи с этим, была поставлена задача создания соответствующего программного пакета. При решении задачи был собран воедино опыт, накопленный при обработке данных временной диэлектрической спектроскопии и использованы современные способы обработки результатов физического эксперимента. Разработанная программа велась для метода сосредоточенной емкости, но использованные в ней алгоритмы алгоритмы могут быть после небольшой модификации применены к любому методу. Конечные вычисления, проводимые для нахождения диэлектрических параметров вещества, мало отличаются для разных методов, вследствие чего составленные вычислительные алгоритмы практически не изменяются при переходе к другому способу измерений.

Особенностью временной диэлектрической спектроскопии является необходимость снимать не менее двух экспериментальных кривых в разных аппаратных режимах. В идеале разница между этими кривыми должна проявляться только начиная с момента времени, соответствующего возвращению отраженного сигнала в регистрирующую систему. Реально же оказывается, что кривые сдвинуты по уровню друг относительно друга как по оси амплитуды, так и по оси времени (рис. 3а.). Для решения этой проблемы проводится программное сведение кривых.

Одно из основных требований к сигналу при вычислениях: для всех кривых значения амплитуд сигналов должны быть определены для одних и тех же моментов времени. Если сигналы не согласованы по временной оси, их можно сдвигать относительно друг друга на промежутки времени, кратные Δt . В программе реализована возможность единичных временных сдвигов на Δt для любой кривой, которые производятся по команде пользователя, но такой подход не учитывает субъективности человека и может быть использован только для контроля погрешности согласования. Более правильным является подход, разработанный для общего случая и подходящий как для временного сдвига, так и для сдвига по уровню. На графике пользователем вручную выбирается участок, на котором кривые должны совпадать и по которому необходимо произвести их совмещение. Дальнейший алгоритм построен на основе метода наименьших квадратов и на минимизации разности между выбранными участками кривых. В случае если нужно совместить

кривые по амплитуде, сдвинув их к какой-то одной, для каждой из них поочередно минимизируется сумма квадратов разностей

$$S_{nk} = \sum_{i=k}^n (Y_i - y_i)^2 \quad (9)$$

соответствующих точек (лежащих одна над другой) обрабатываемой y_i и неподвижной Y_i кривой (на выбранном участке $n-k$ точек). Если рассмотреть уравнение

$$S_{nk} = \sum_{i=k}^n (Y_i - (y_i + X))^2 \quad (10)$$

где X - величина сдвига и найти его минимум $dS_{nk}/dX=0$, можно показать, что такой способ минимизации в результате даст

$$X = \frac{1}{n-k} \left[\sum_{i=k}^n Y_i \right] - \frac{1}{n-k} \left[\sum_{i=k}^n y_i \right], \quad (11)$$

т.е. сдвиг равен разности между средними значениями по амплитуде стационарной и сдвигаемой кривой на выбранном участке. Это и реализовано в программе.

В случае необходимости временной привязки кривых дело обстоит несколько сложнее. На выбранном небольшом участке кривые можно достаточно точно описать полиномами некоторой степени. На них накладывается лишь одно условие – порядок полинома должен быть как минимум на единицу меньше числа точек выбранного участка, иначе описание полиномом будет неоднозначным. Аппроксимируются таким образом все кривые, кроме той к которой все остальные должны сдвигаться. Эта кривая на выбранном участке дифференцируется и на ней выбирается точка, где значение производной, а соответственно и угла наклона касательной максимально. В программной реализации численное дифференцирование с целью уменьшения погрешности этой операции можно проводить по двум или нескольким точкам. Для этого аппроксимацией по двум или более точкам проводится прямая линия, производной считается тангенс угла ее наклона. Полученная точка далее считается избранной точкой, где все кривые должны совпадать. Для полиномов, описывающих остальные кривые, решается уравнение с целью выяснить при каком значении времени значение полинома совпадет со значением амплитуды этой точки. Далее сравнивается значение полученного времени со значением времени в точке совмещения и разница между ними берется за временной сдвиг. Выбор точки сведения как точки, где производная кривой максимальна, обусловлен тем, что единственно верным однозначным способом совмещения кривых является их сведение по переднему фронту нарастания подаваемого импульса, то есть на участке где все кривые должны обязательно совпадать.

Следующая проблема заключается в зашумленности кривых, связанной с дискретностью оцифровки и погрешностью измерений аппаратуры. Уменьшить эти эффекты позволило применение линейных цифровых фильтров, сглаживающих кривые.

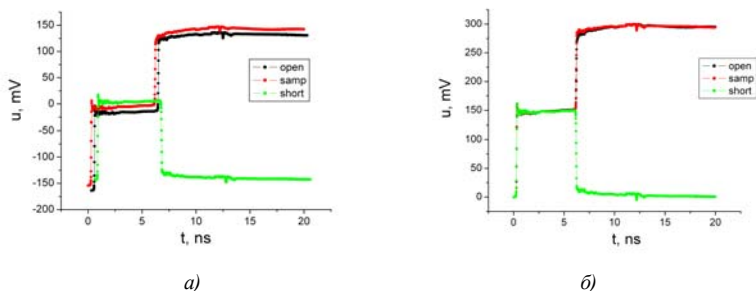


Рис. 3. Коррекция экспериментальных кривых по уровню амплитуды и временному сдвигу
а) кривые до коррекции, б) кривые после коррекции.

В данном случае цифровые фильтры используются для подавления высокочастотных помех присутствующих в сигнале. Можно показать, что использование линейных фильтров не влияет на окончательный результат вычислений в программе. Для этого фильтр такого типа можно описать переходной характеристикой $h(t)$ и записать для него интеграл Дюамеля:

$$u_i'(t) = \int_{-\infty}^t u_i(t-t')h(t')dt' = u_i(t) * h(t), \quad (12)$$

или в частотной области:

$$U_i'(\omega) = U_i(\omega)H(\omega), \quad (13)$$

где $u_i(t)$ - сигнал, проходящий через фильтр. Видно, что если применить фильтр ко всем экспериментальным кривым, то в выражениях (3), (4), (7) ничего не изменится т.к. функция $H(\omega)$ сократится. Это позволяет применять линейные цифровые фильтры, не влияя на результат вычислений. И хотя на первый взгляд их применение ничего не дает, они позволяют сильно уменьшить погрешность в вычислениях и что самое главное позволяют более корректно решать уравнение (5), (6), решение которого очень чувствительно к любым помехам в сигнале и тем более к случайным флуктуациям точек кривых.

Создан обобщенный алгоритм, позволяющий обрабатывать произвольные массивы данных, реализованы фильтры скользящего треугольного и прямоугольного окна, метод медиан. При попытке использования других фильтров не было получено желаемого результата, либо они не приводили к улучшению решения интегрального уравнения свертки на функцию отклика [5].

Для иллюстрации работы фильтров на рис.4. изображены увеличенные начальные участки выхода на плато кривых с сильным «растяжением» по амплитуде до и после обработки.

В некоторых случаях амплитуда снимаемого сигнала какой-либо кривой может «подсаживаться», то есть ее значение получается меньше, чем должно быть. Обычно это происходит для кривой снимаемой в режиме короткого замыкания линии. Здесь может помочь умножение амплитуды всего сигнала на некоторую поправочную константу, вычисляемую при сравнении амплитуды нормальной и

«подсаженной» кривой. Сравнение амплитуд проводится по участку, где они должны совпадать и вычисляется пропорция, которая и определяет константу.

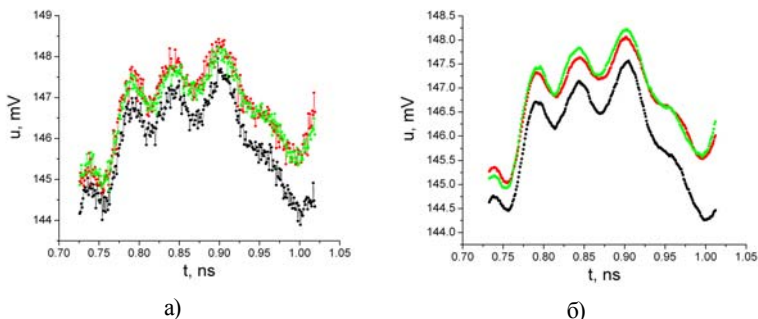


Рис. 4. Применение цифровых линейных фильтров, а) кривые до обработки, б) кривые после обработки.

Для правильного вычисления константы необходимо сдвинуть начало кривых к нулевому уровню амплитуды, т.к. при сравнении амплитуд используются их численные значения, в случае если нулевая отметка находится не на нужном уровне, вычисления будут производиться неправильно. Установка нулевого уровня кривых так же реализована в программе.

В основных вычислениях метода ВДС трудности в численной реализации представляет решение уравнения

$$\int_0^t \overline{\varphi}(t-t') \cdot f(t') dt' = g(t). \quad (14)$$

для которого начальные условия не определены, решение этого уравнения относится к классу некорректно поставленных задач. Напрямую уравнение не решается, решение может получаться осциллирующим и расходящимся, нужен подходящий метод регуляризации процедуры решения (рис.5). Для примера на рис.6 приведено корректное решение.

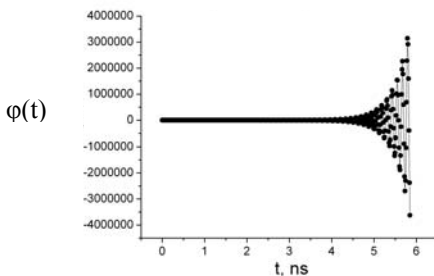


Рис. 5. Расходящееся решение интегрального уравнения (14).

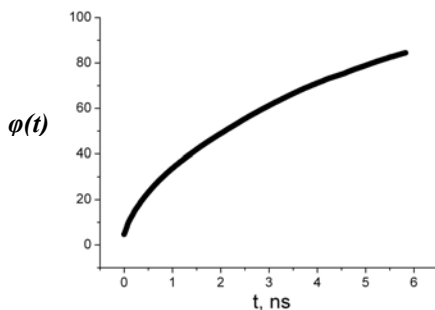


Рис. 6. Сходящееся решение уравнения (14).

При разработке программы были протестированы разные алгоритмы, позволяющие решить поставленную задачу. Из них был выбран метод, предложенный В.А. Гончаровым [10]. Для данного класса функций, а именно монотонных функций, начальные значения которых нулевые, а значения при больших t стремятся к наклонной или горизонтальной асимптоте, данный метод является одним из наиболее простых и приводит к хорошим результатам. В частности он легко реализуется численно.

Одним из важных преимуществ метода ВДС в исследовании диэлектрических свойств исследуемого образца является возможность получения спектра на низких частотах для веществ с большой собственной проводимостью. Метод сосредоточенной емкости позволяет численно определить значение проводимости как на этапе вычисления функции диэлектрического отклика. Для учета проводимости были разработаны три алгоритма, каждый из которых может быть применен в различных конкретных случаях.

1. Первый из использованных алгоритмов является полностью автоматизированным и не требует от пользователя указания, каких либо начальных условий для запуска и не требует дополнительной информации о виде функции. Результатом его работы, как и всех остальных алгоритмов, является вычисление значения угла наклона касательной, проведенной к функции отклика в области где последняя выходит на асимптоту. Основная задача, которую необходимо решить это и есть поиск области асимптоты. В данном случае она ищется методом последующего «перебора асимптот». Для этого сначала вся функция отклика $\varphi(t)$ методом наименьших квадратов аппроксимируется прямой линией и запоминается дисперсия $\varphi(t)$ относительно прямой. Далее убирается первая точка на $\varphi(t)$ и снова проводится аппроксимация прямой, вычисляется дисперсия. Значение полученных дисперсий сравнивается и если последняя дисперсия меньше первой, то теперь запоминается последняя и процедура по удалению точки в начале $\varphi(t)$ повторяется. Если же вновь вычисленная дисперсия оказывается больше предыдущей, то вычисления завершаются и точки, оставшиеся на $\varphi(t)$ считаются асимптотическими.

2. Второй алгоритм решает проблему поиска асимптоты вручную: пользователь на графике самостоятельно выделяет область где по его мнению находится асимптота и программа аппроксимирует ее прямой, угол наклона которой дает значение проводимости. Недостаток этого алгоритма заключается в субъективности пользователя, однако в некоторых случаях только таким приемом, возможно, определить выход на асимптоту.

3. Третий способ является наиболее оптимальным из всех но, к сожалению не всегда применимым. Он заключается в попытке аппроксимировать экспериментальную функцию отклика формулой дебаевской экспоненты (описывающей процессы с одним временем релаксации) с добавочным членом, описывающим проводимость. Такой способ может быть применен не только к образцам с дебаевской релаксацией, но и к любому исследуемому веществу, т.к. нас интересуют параметры не меняющейся функции отклика, а только ее асимптотика, которая считается достаточно точно.

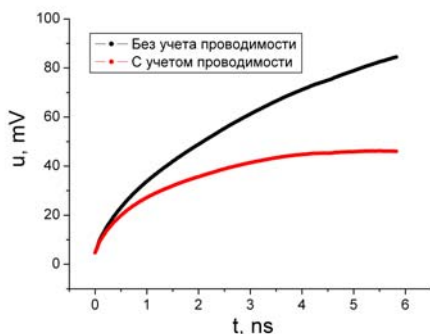


Рис. 7. Функции диэлектрического отклика без учета проводимости и с учетом проводимости.

В программе реализовано вычисление преобразования Фурье-Лапласа с помощью формулы Филона, которая подразумевает кусочно-линейную аппроксимацию подынтегральной функции:

$$L[x(t_n)] = \frac{i}{\omega} [x(t_n)e^{-i\omega t_n} - x(t_0)e^{-i\omega t_0}] - \frac{2i}{\omega^2} \sum_{k=1}^n \frac{x(t_k) - x(t_{k-1})}{\delta} \sin\left(\frac{\omega\delta}{2}\right) e^{-i\omega(t_k - \frac{\delta}{2})}. \quad (15)$$

Для сравнения так же был реализован алгоритм, считающий спектр по формуле (15) от производной функции отклика.

После завершения работы по созданию программы, было проведено полное ее тестирование на корректность работы. Тестирование проводилось в два этапа: сначала тестировался каждый из использованных алгоритмов, потом вся программа в целом. На первом этапе алгоритмы тестировались на различных испытательных функциях, в качестве которых использовались искусственно сгенерированные данные по заданному закону. Результат работы алгоритмов

сравнивался со значениями, вычисленными аналитически. На втором этапе в программе обрабатывались экспериментальные данные для калибровочных жидкостей, параметры которых хорошо изучены [1]. Результат вычислений дал значения, хорошо согласующиеся с табличными данными. Был сделан вывод в пользу правильности работы всех использованных алгоритмов и программы в целом.

В настоящее время среди импульсных методов наиболее широкое распространение получил метод сосредоточенной емкости, как наиболее простой в реализации. Однако для изучения сложных систем, таких как жидкие кристаллы, нефтяные дисперсные системы, биологические системы, его рабочий частотный диапазон 10^6 Гц \div 10^{10} Гц, недостаточно широк.

В четвертой главе предлагается модернизированный диэлектрический спектрометр на базе высокоимпедансного активного пробника.

Предлагаемое решение позволяет существенно расширить частотный диапазон ВДС спектрометра. Главной особенностью прибора является использование активного пробника с большим (~ 10 МОм и более) входным сопротивлением, что позволяет свести к минимуму шунтирующее влияние коаксиального тракта на исследуемый образец. Прибор имеет весьма широкий рабочий диапазон 10^{-1} Гц \div 10^{10} Гц, что позволяет изучать релаксационные процессы, обусловленные как коллективными, так и индивидуальными молекулярными движениями.

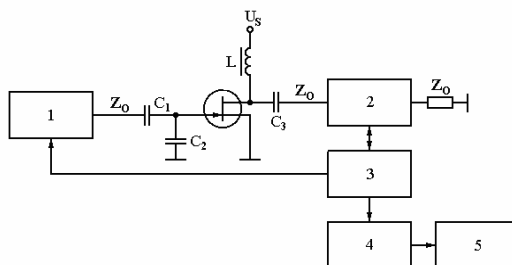


Рис. 8. Функциональная схема диэлектрического спектрометра с активным пробником. 1 – генератор скачка напряжения; 2 – смеситель; 3 – блок синхронизации и формирования аналогового сигнала; 4 – аналого-цифровой преобразователь; 5 – компьютер.

Процесс измерения заключается в регистрации сигналов от пустой ячейки и ячейки с образцом.

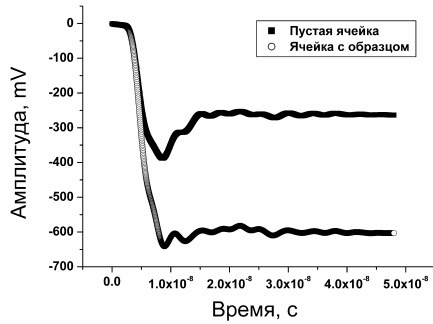


Рис. 9. Типичная форма регистрируемых кривых.

Экспериментально регистрируемые кривые проходят предварительную обработку, только после этого вычисляется функция диэлектрического отклика и учитывается проводимость образца.

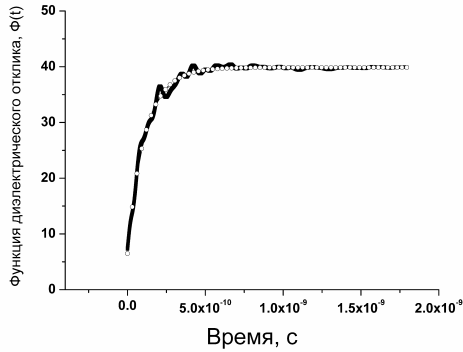


Рис. 10. Функция отклика для глицерина, $T = 28^\circ\text{C}$. Черная линия – экспериментальные точки, круглые точки – результат фитинга распределением КВВ.

Для экспериментально измеренной функции диэлектрического отклика была проведена подгонка (фиттинг) с использованием эмпирической формулы Кольрауша-Вильямса-Ваттса (КВВ).

$$\Phi(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\alpha \right) \right) + \varepsilon_\infty, \quad (16)$$

где ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость, ε_∞ – диэлектрическая проницаемость на самых высоких частотах для данного релаксационного процесса, τ – время релаксации, α – параметр асимметричного уширения. В результате фитинга были рассчитаны параметры ε_s , ε_∞ , τ , α . Как видно из

таблицы 1, рассчитанные параметры находятся в хорошем согласии с данными из справочной литературы [1].

Таблица 1.

	ε_s	ε_∞	τ , с	α
Значения	39,91	3,99	11,1e-10	0,936
Погрешность определения	$\pm 0,009$	$\pm 0,09$	$\pm 4,6e-12$	$\pm 0,004$
Табличные значения [1]	41,9	4,0	10,4e-10	

Пятая глава Целью данной главы является экспериментальное и теоретическое исследование концентрационной зависимости диэлектрической релаксации водных растворов изопропилового спирта во всём диапазоне концентраций и в широком диапазоне температур. На основе проведённого исследования мы проводим обсуждение кооперативных явлений и структурных переходов в водородосвязанных растворах, а также обсуждение корректности различных подходов при обработке экспериментальных данных.

Эксперимент проводился методом временной диэлектрической спектроскопии.

В ходе проведения эксперимента были получены функции диэлектрического отклика и рассчитаны диэлектрические спектры водных растворов изопропилового спирта в диапазоне концентраций от 0,1 до 0,95 мольных долей воды в растворе, в диапазоне температур от -30°C до $+20^\circ\text{C}$.

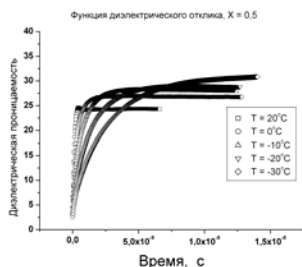


Рис.11. Экспериментально полученные функции диэлектрического отклика, концентрация $X_w = 0,5$ мольных долей воды в растворе.

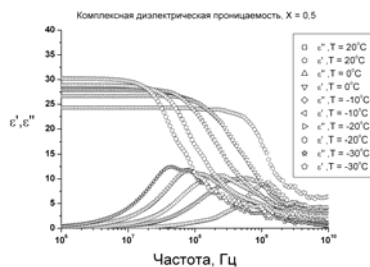


Рис.12. Экспериментально полученные спектры комплексной диэлектрической проницаемости, концентрация $X_w = 0,5$ мольных долей воды в растворе.

Экспериментально полученные функции диэлектрического отклика и диэлектрические спектры аппроксимировались уравнением КВВ и распределением Коула-Девидсона, соответственно. Для сравнения на рис.13. приведено время диэлектрической релаксации τ рассчитанное по функциям диэлектрического отклика и частотным спектрам.

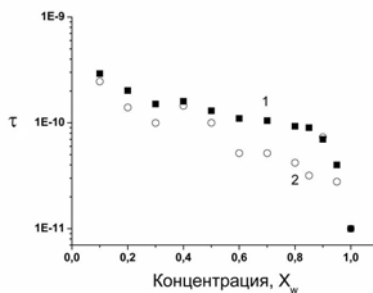


Рис. 13. Зависимость времени релаксации τ от концентрации водного раствора изопропилового спирта при температуре $T = 20^\circ\text{C}$. X_w - мольная доля содержания воды. Квадратные символы 1 ■ – времена релаксации, полученные во временной области при помощи формулы (1). Круглые символы 2 ○ - времена релаксации, полученные в частотной области при помощи формулы Коула-Дэвидсона.

Как видно из рис.13 точки, полученные из фитинга в частотной области (кривая 2) имеют сильный разброс по сравнению с точками, полученными из фитинга во временной области (кривая 1). Мы считаем, что это происходит из-за дискретного Фурье преобразования, посредством которого вычисляются спектры. Фурье преобразование очень чувствительно к малейшим искажениям в функции диэлектрического отклика, что приводит к довольно сильному зашумлению диэлектрического спектра.

Можно сделать вывод, что результаты экспериментов проводимых во временной области (метод ВДС) более корректно описывать временными функциями, минуя дискретное преобразование Фурье.

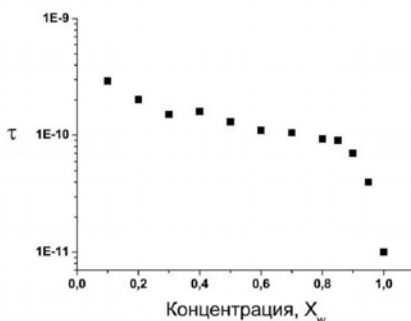


Рис. 14. Зависимость времени диэлектрической релаксации τ от концентрации на логарифмическом масштабе.

Концентрационная зависимость времени диэлектрической релаксации, представленная рис. 14 показывает, что в области концентраций 0.8 – 0.85 (в единицах мольной доли воды) происходит смена характера релаксационного процесса. В области концентраций от 0 до 0.8 релаксация подобна той, что происходит в чистом изопропиловом спирте. Известно [11], что в одноатомных спиртах ассоциаты

представляют собой линейные цепочки. Молекулы воды обладают на порядок большей подвижностью по сравнению с подвижностью молекул спирта. Поэтому увеличение концентрации воды, приводит к укорачиванию характерного времени жизни ассоциата. В области концентраций от 0.8 до 1 характер релаксации становится таким же, как в чистой воде. Перестройка структуры ассоциатов происходит при концентрации, когда на одну молекулу спирта приходится около 9 молекул воды. Мы предполагаем, что это концентрация, при которой могут существовать водоподобные ассоциаты. Под водоподобными ассоциатами мы понимаем их пространственную протяжённость (возможно, близкую к тетраэдрической структуре), в отличие от цепочечных, спиртоподобных. Это согласуется с выводами работы [12], где на основе диэлектрических данных для чистой воды показано, что минимальная пространственно коррелированная область с характерным временем жизни около 10 пикосекунд включает в себя 9 молекул.

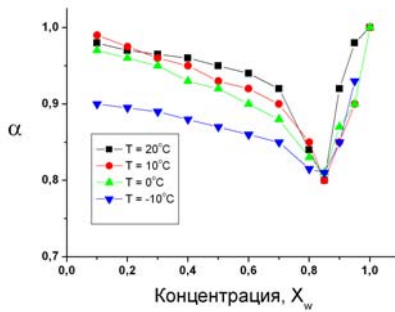


Рис.15. Концентрационная зависимость параметра α , при температурах $T = 20^\circ\text{C}$, $T = 10^\circ\text{C}$, $T = 0^\circ\text{C}$, $T = -10^\circ\text{C}$.

Параметр α меняется от 1 до 0.8, с минимумом в точке с концентрацией 0.83. Это означает, что разброс времён элементарных релаксационных процессов при критических концентрациях наиболее широкий.

В работах [2]-[4] отсутствует температурная зависимость диэлектрических параметров. Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Однако, в работах [5]-[7] предполагается активационный характер переориентаций диполей. В этом случае температурная зависимость времени диэлектрической релаксации описывается формулой Эйринга [13]

$$\tau(T) = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (17)$$

где h – постоянная Планка, k_B – постоянная Больцмана, R – газовая постоянная, ΔG – свободная энергия активации. Частным случаем формулы Эйринга, когда можно пренебречь температурной зависимостью $\sim 1/T$ по сравнению с температурной зависимостью $\sim \exp(\Delta G/RT)$ является аррениусовская температурная зависимость времени релаксации

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (18)$$

где τ_0 – постоянная, которая по порядку величины $\sim 10^{-13}$ с совпадает с периодом вращательных колебаний диполя.

Наши измерения показывают, что в водных растворах изопропилового спирта наблюдается неаррениусовская температурная зависимость времени диэлектрической релаксации. На Рис.16 приведена зависимость времени диэлектрической релаксации изопропилового спирта в логарифмическом масштабе от обратной температуры.

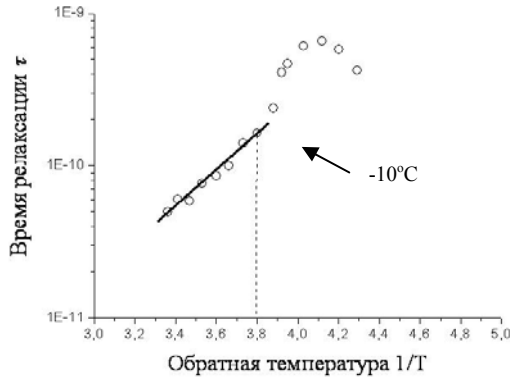


Рис. 16. Зависимость времени диэлектрической релаксации водного раствора изопропилового спирта от обратной температуры в логарифмическом масштабе для концентрации $X_w = 0.9$.

Из рис. 16. видно, что в диапазоне примерно от -10^0C до комнатной температуры действительно наблюдается температурная зависимость времени релаксации, близкая к аррениусовской. При температурах ниже -10^0C эта зависимость становится нелинейной, что характерно для стеклообразующих жидкостей. Для описания стеклообразующих жидкостей используют эмпирическую формулу Фогеля-Фалчера-Таммана [14]

$$\omega_{peak}(T) = A \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (19)$$

где $\omega_{peak}(T) = \tau^{-1}$ - частота пика потерь; A , B , T_0 – эмпирические параметры, характерные для каждого вещества. Постоянную T_0 обычно связывают с характерной температурой структурного перехода жидкости в стеклообразное состояние. Однако, недавно появилась другая интерпретация постоянной T_0 . Суть новой интерпретации состоит в том, что эта температурная константа связана с прерывистым характером релаксации в самоподобных системах [14].

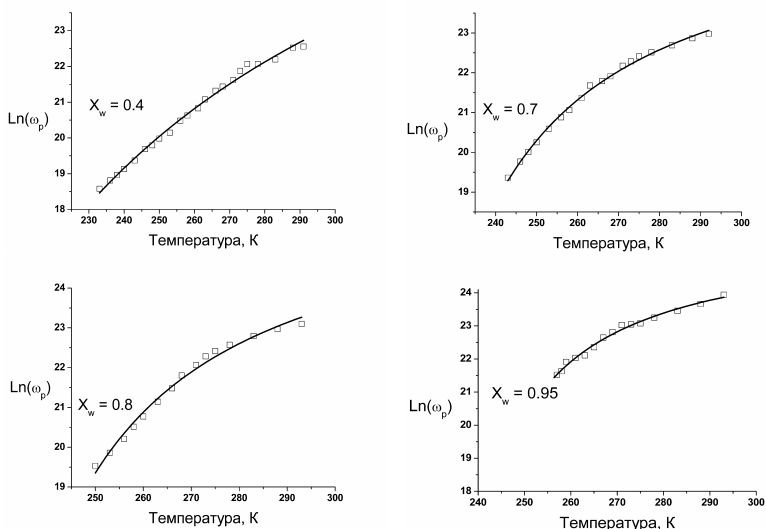


Рис. 17. Температурная зависимость частоты пика потерь водного раствора изопропилового спирта для концентрации $X_w=0.4$, $X_w=0.7$, $X_w=0.8$, $X_w=0.95$.

На рис.17 представлены температурные зависимости частоты пика потерь изопропилового спирта для концентрации $X_w=0.4$, $X_w=0.7$, $X_w=0.8$, $X_w=0.95$.

В таблице 2 представлены величины характерной температуры структурного перехода для водных растворов изопропилового спирта при различных концентрациях.

Таблица 2. Температура структурного перехода водного раствора изопропилового спирта для различных концентраций

Концентрация, X_w	Температура структурного перехода, T_0	Погрешность определения T_0 , %
0,4	94,6	10,2
0,5	147,35	8,1
0,6	176,7	4,7
0,7	201,7	4
0,8	211,4	5,3
0,85	214,1	4,9
0,9	218,5	6,11

Основные результаты и выводы

1. В результате анализа экспериментальных данных сделан вывод, о том что водные растворы изопропилового спирта, являются стеклообразующими жидкостями, и зависимость времени диэлектрической релаксации от температуры не подчиняется закону Аррениуса, а описывается соотношением Фогеля-Фалчера-Таммана.
2. Методом временной диэлектрической спектроскопии получены функции диэлектрического отклика водных растворов изопропилового спирта в диапазоне концентраций от 0.1 до 0.95 мольных долей воды в растворе, в диапазоне температур от -30°C до $+20^{\circ}\text{C}$. Обнаружена одна область релаксации, свидетельствующая о кооперативном характере дипольной поляризации раствора.
3. На базе разработанного активного пробника расширен частотный диапазон временного диэлектрического спектрометра 10^{-1} - 10^{10} Гц.
4. Разработано программное обеспечение для ВДС спектрометра которое позволяет проводить предварительную обработку экспериментальных данных и получать информацию о динамических свойствах диэлектриков непосредственно во временной области.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Лунёв И.В. Структурные переходы в дипольной ориентационной подвижности водородосвязанных растворов. Диэлектрическая релаксация водного раствора изопропилового спирта / И.В.Лунёв, В.И.Архипов, Гончаров В.А., М.А.Казымова // Известия вузов. Поволжский регион. – 2007. -Выпуск.2, -С. 121-130.
2. Гончаров В.А. Исследование диэлектрических характеристик конденсированных сред с использованием высокоимпедансного активного пробника / В.А. Гончаров, Р.В. Каргин, И.В.Лунёв, В.И.Архипов // Известия вузов. Поволжский регион. – 2007. Выпуск.4, (в печати).
3. Лунёв И.В. Влияние морфологии глин на релаксацию воды / И.В. Лунёв, Р.Р. Нигматуллин, А.Ю. Завидонов, Ю.А. Гусев, И.Р. Манноров // Журнал технической физики. – 2001. – Т. 71. - Выпуск. 11, - С. 127-129.
4. Мамин Р.Ф. Фотостимулированные явления в релаксорах / Р.Ф. Мамин, С.А. Мигачев, М.Ф. Садыков, И.В. Лунёв, В.В. Изотов, Ю.А. Гусев // Письма в ЖЭТФ. - 2003, - Т. 11. - С. 1232-1236.
5. Ivan Lounev Analysis of dielectric relaxation data in water-saturated sands and clays /Ivan Lounev, Raoul Nigmatullin, Andrey Zavidonov, Yu. Gusev, Ibragim Manurov, Renat Muslimov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2002. – V. 305, - P. 255-260.
6. Лунёв И.В. Диэлектрическая релаксация водного раствора изопропилового спирта / И.В. Лунёв, В.И. Архипов, Д.В. Сараев, Ю.А. Гусев, М.А. Казымова // “Структура и динамика молекулярных систем”, Сборник тезисов. Выпуск XII. - 2005. - С. 123.
7. Лунёв И.В. Диэлектрическая релаксация водного раствора изопропилового спирта / И.В. Лунёв, В.И. Архипов, Д.В. Сараев, Ю.А. Гусев, М.А. Казымова //

- «Структура и динамика молекулярных систем», Сборник статей. Выпуск XII. - 2005. - Т. 2. - С. 18-21.
8. Lunev I. Dielectric relaxation water solution of isoamil alcohol / I. Lunev, V. Arkhipov, Y. Gusev, M. Vasilieva // 6th Liquid Matter Conference of the European Physical Society, Book of Abstract. – 2005. - P. 85.
 9. Ivan Lounev Dielectric relaxation water solution of isopropyl alcohol / Ivan Lounev, Vladimir Arkhipov and Denis Saraev // 9th International Conference on Dielectric & Related Phenomena IDS & DRP, Abstract book. – 2006. - P. 231-232.
 10. Каргин Р.В. Оптимизация алгоритма обработки сигналов ВДС спектрометра для корректного расчета диэлектрических спектров / Р.В. Каргин, И.В. Лунёв, В.А. Гончаров, Ю.А. Гусев // Молодежная научно-практическая конференция, посвященная 10-летию филиала КГУ в г. Зеленодольске, Сборник материалов конференции, 2006. – С. 21-24.

Цитируемая литература

1. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей/ Ахадов Я.Ю. // Москва, МАИ, - 1999. -С. 854.
2. Mashimo S. The dielectric relaxation of mixtures of water and primary alcohol / S. Mashimo, S. Kuwabara, S. Yagihara, K. Higasi // Journal of Chemical Physics., - 1989. - V. 90. -№6, - P. 3292–3294.
3. Mashimo S. Structures of water and primary alcohol studied by microwave dielectric analyses / S. Mashimo, T. Umehara, H. Redlin // Journal of Chemical Physics, - 1991. -V.95.- №9, -P.6257–6260.
4. Bao J.Z. Microwave dielectric characterization of binary mixtures of water, methanol, and ethanol / J.Z. Bao, M.L. Swicord, C.C. Davis // Journal of Chemical Physics, - 1996. - V.104, - №12. - P. 4441–4450.
5. Sato T. Dynamical aspects of mixing schemes in ethanol-water mixtures in terms of excess partial molar activation free energy, enthalpy, and entropy of the dielectric relaxation process / T. Sato, A. Chiba, R. Nozaki // Journal of Chemical Physics, -, 1999. - V.110. - №5, - P. 2508–2521.
6. Sato T. Hydrophobic hydration and molecular association in methanol-water mixtures studied by microwave dielectric analysis / T. Sato, A. Chiba, R. Nozaki // Journal of Chemical Physics, - 2000. - №6, - V.112, -P. 2924–2932.
7. Sudo S. Dielectric relaxation time and relaxation time distribution of alcohol-water mixtures / S. Sudo, N. Shinyashiki, Y. Kitsuki, S. Yagihara // Journal of Chemical Physics, - 2002. - V.106, P. 458–464.
8. Goncharov V.A. Treatment of time-domain spectroscopy data in the lumped-capacitance method / V.A. Goncharov, Yu.D. Feldman // Further considerations. Chem. Phys. Letters, - 1980, - v.71, -N 3, - P. 513 – 518.
9. Корн Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров/ Г. Корн, Т. Корн //М. «Наука», - 1978, - С.381.
10. Гончаров В.А. Флуктуационная и импульсная диэлектрометрия и молекулярное движение в жидких кристаллах / Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, КФТИ им. Е.К. Завойского КФ АН СССР, 1986

11. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Г.А. Крестов // Ленинград, Химия. – 1984. – С. 272.
12. Arkhipov V.I., Agmon N. Relation between Macroscopic and Microscopic Dielectric Relaxation Times in Water Dynamics. Israel Journal of Chemistry, 2003, V.43, pp.363–371.
13. Hill N.E. Dielectric properties and molecular behavior / N.E. Hill, W.E. Vaughan, A.H. Price, M. Davis // London, Reinhold, - 1969. - P. 69-71.
14. Nigmatullin R.R. New approach in the description of dielectric relaxation phenomenon: correct deduction and interpretation of the Vogel-Fulcher-Tamman equation / R.R. Nigmatullin, S.I. Osokin, G.J. Smith // Physica C : Condensed Matter, - 2003. - V.15. - P. 3481–3516.